

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. Juli 2001 (26.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/53391 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08J 5/18**,  
C08K 5/00 // C08L 67:02

(DE). DIETZ, Wolfgang [DE/DE]; Am Grossberg 35  
A, 55130 Mainz (DE). CRASS, Günther [DE/DE];  
Bachstrasse 7, 65232 Taunusstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00177

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Januar 2001 (10.01.2001)

(74) Anwälte: ZOUNEK, Nikolai usw.; Industriepark Kalle-  
Albert, Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
100 02 153.0 20. Januar 2000 (20.01.2000) DE

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH  
[DE/DE]; Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden  
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MURSCHALL, Ursula [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 11, 55283 Nierstein

(54) Title: AMORPHOUS, WHITE, FLAME-RETARDANT, UV-STABLE, THERMOFORMABLE FILM, A METHOD FOR  
THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: AMORPHE, WEISSE, SCHWERENTFLAMMBARE, UV-STABILE, THERMOFORMBARE FOLIE, VER-  
FAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

**WO 01/53391 A1** (57) Abstract: The invention relates to an amorphous, white, flame-retardant, UV-stable, thermoformable film consisting of a thermoplastic, whose thickness ranges between 30 µm and 1000 µm. Said film contains at least one white pigment, in addition to at least one UV absorber, a flame-retardant agent and optionally a hydrolysis stabiliser, each of which can be dissolved in the thermoplastic. Said substances are introduced in the form of a masterbatch during the production of the film. Said film is characterised by excellent UV-stability, flame-retardant properties and optical characteristics, in addition to excellent thermoforming properties and is cost-effective to produce. The invention also relates to a method for producing said film and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine amorphe, weiße, schwerentflammbare, UV-stabile, thermoformbare Folie aus einem Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 30 µm bis 1000 µm liegt. Die Folie enthält mindestens ein Weißpigment, ferner mindestens einen UV-Absorber, ein Flamschutzmittel und gegebenenfalls einen Hydrolysestabilisator, die jeweils im Thermoplast löslich sind und in Form eines Masterbatches bei der Herstellung der Folie eingesetzt werden. Sie zeichnet sich durch eine gute UV-Stabilität, durch einen guten Flamschutz, sehr gute optische Eigenschaften sowie durch eine gute Thermoformbarkeit und eine wirtschaftliche Herstellung aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

Amorphe, weiße, schwerentflammable, UV-stabile, thermoformbare Folie, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft eine amorphe, weiße, schwerentflammable, UV-stabile, 5 thermoformbare Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 30 µm bis 1000 µm liegt. Die Folie enthält mindestens ein Weißpigment, ein Flammenschutzmittel, gegebenenfalls einen Hydrolysestabilisator sowie einen UV-Absorber und zeichnet sich durch eine gute UV-Stabilität und eine wirtschaftliche Herstellung und Thermoformbarkeit, durch sehr gute optische Eigenschaften und durch 10 einen guten Flammeschutz aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

Weiße, orientierte Folien aus kristallisierbaren Thermoplasten mit einer Dicke von 30 bis 1000 µm sind hinreichend bekannt.

15 Diese Folien enthalten keinerlei UV-Absorber als Lichtschutzmittel und keinerlei Flammeschutzmittel, so dass sich weder die Folien noch die daraus hergestellten Artikel für Außenanwendungen, wo ein Brandschutz bzw. eine Schwerentflammbarkeit und eine UV-Stabilität gefordert sind, eignen. Die Folien erfüllen nicht die Brandtests nach 20 DIN 4102 Teil 2 und Teil 1 sowie den UL-Test 94. Die Folien sind unzureichend thermoformbar.

Bei Außenanwendungen zeigen diese Folien bereits nach kurzer Zeit eine Vergilbung und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften infolge eines photooxidativen Abbaus durch Sonnenlicht.

25 In der EP-A-0 620 245 sind orientierte Folien beschrieben, die hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität verbessert sind. Diese Folien enthalten Antioxidationsmittel,

- 2 -

welche geeignet sind, in der Folie gebildete Radikale abzufangen und gebildetes Peroxid abzubauen. Ein Vorschlag, wie die UV-Stabilität solcher Folien zu verbessern sei, ist dieser Schrift jedoch nicht zu entnehmen. Die Schrift macht weder eine Aussage zur Schwerentflammbarkeit noch eine zur Thermoformbarkeit.

5

In der DE-A 23 46 787 ist ein schwerentflammbarer, phospholanmodifizierter Rohstoff beschrieben. Neben dem Rohstoff ist auch die Verwendung des Rohstoffs zu orientierten Folien und Fasern beansprucht.

10 Bei der Herstellung einer Folie mit diesem beanspruchten phospholanmodifizierten Rohstoff zeigten sich folgende Defizite:

- Der Rohstoff ist sehr hydrolyseempfindlich und muß sehr gut vorgetrocknet werden. Beim Trocknen des Rohstoffes mit Trocknern, die dem Stand der Technik entsprechen, verklebt der Rohstoff, so dass nur unter schwierigsten Bedingungen eine Folie herstellbar ist.
- Die unter extremen und unwirtschaftlichen Bedingungen hergestellten Folien versprüden bei Temperaturbelastungen, d. h. die mechanischen Eigenschaften gehen aufgrund der regelrechten Versprödung stark zurück, so dass die Folie unbrauchbar ist. Bereits nach 48 Stunden Temperaturbelastung tritt diese Versprödung auf.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

20

Gegenstand der Erfindung ist daher eine amorphe, weiße, schwerentflammable, UV-stabile, thermoformbare Folie mit einer Dicke im Bereich von 30 µm bis 1000 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält und die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie zusätzlich ein Weißpigment und - jeweils in dem Thermoplasten löslich - mindestens ein Flammenschutzmittel, gegebenenfalls mindestens

30

- 3 -

einen Hydrolysestabilisator sowie mindestens einen UV-Absorber enthält. Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung, wobei der UV-Absorber zweckmäßigerweise und das Flamschutzmittel erfindungsgemäß als Masterbatch bei der Folienherstellung direkt zudosiert werden.

5

Gemäß der Erfindung wird somit eine Folie bereitgestellt, die neben einer wirtschaftlichen Herstellung und guten optischen Eigenschaften, vor allem eine flammhemmende Wirkung, keine Versprödung nach Temperaturbelastung, eine gute Thermoformbarkeit und eine hohe UV-Stabilität aufweist.

10

Eine flammhemmende Wirkung bedeutet, dass die weiße Folie in einer sogenannten Brandschutzprüfung die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 2 und insbesondere die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 1 erfüllt und in die Baustoffklasse B 2 und insbesondere B1 der schwer entflammabaren Stoffe eingeordnet werden kann.

15

Des Weiteren soll die Folie den UL-Test 94 "Vertical Burning Test for Flammability of Plastic Material" bestehen, so dass sie in die Klasse 94 VTM-0 eingestuft werden kann. Das bedeutet, dass die Folie 10 Sekunden nach Wegnahme des Bunsenbrenners nicht mehr brennt, nach 30 Sekunden kein Glühen beobachtet wird und auch kein Abtropfen 20 festgestellt wird.

Eine hohe UV-Stabilität bedeutet, dass die Folien und die daraus hergestellten Formkörper durch Sonnenlicht oder andere UV-Strahlung nicht oder nur extrem wenig geschädigt werden, so dass sie sich für Außenanwendungen und/oder kritische 25 Innenanwendungen eignen. Insbesondere sollen sie bei mehrjähriger Außenanwendung nicht vergilben, keine Versprödungen oder Rißbildung der Oberfläche zeigen und auch keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen. Hohe UV-Stabilität bedeutet demnach, dass die Folie das UV-Licht absorbiert und Licht erst im sichtbaren Bereich durchlässt.

30

- 4 -

Thermoformbarkeit bedeutet, dass sich die Folie auf handelsüblichen Tiefziehmaschinen ohne unwirtschaftliches Vortrocknen zu komplexen und großflächigen Formkörpern tiefziehen bzw. thermoformen lässt, wobei der tiefgezogene Formkörper eine gute Detailwiedergabe aufweist.

5

Zu den guten optischen Eigenschaften zählen beispielsweise eine homogene Einfärbung, ein hoher Oberflächenglanz (> 15), eine niedrige Lichttransmission (< 70 %) sowie eine im Vergleich zu einer nur flammeschutz- und UV-ausgerüsteten Folie unveränderten Gelbzahl.

10

Zu der wirtschaftlichen Herstellung zählt, dass die Rohstoffe beziehungsweise die Rohstoffkomponenten, die zur Herstellung der schwer entflammabaren Folie benötigt werden, mit Industrietrocknern, die dem Standard der Technik genügen, getrocknet werden können. Wesentlich ist, dass die Rohstoffe nicht verkleben und nicht thermisch abgebaut werden. Zu diesen Industrietrocknern nach dem Stand der Technik zählen Vakuumtrockner, Wirbelschichttrockner, Fließbetttrockner, Festbetttrockner (Schacht-trockner). Diese Trockner arbeiten bei Temperaturen zwischen 100 °C und 170 °C, wo die bisher eingesetzten flammhemmend ausgerüsteten Rohstoffe nach dem Stand der Technik im allgemeinen verkleben und bergmännisch abgebaut werden müssen, so 20 dass keine Folienherstellung möglich ist.

15

Bei dem am schonstenen trocknende Vakuumtrockner durchläuft der Rohstoff einen Temperaturbereich von ca. 30 °C bis 130 °C bei einem verminderem Druck von 50 mbar. Danach ist ein sogenanntes Nachtrocknen in einem Hopper bei Temperaturen 25 von 100 – 130 °C und einer Verweilzeit von 3 bis 6 Stunden erforderlich. Selbst hier verklebt der bisher eingesetzte Rohstoff extrem.

20

Keine Versprödungen bei kurzer Temperaturbelastung bedeutet, dass die Folie beziehungsweise der Formkörper nach 100 StundenTempervorgang bei 100 °C in

- 5 -

einem Umluftofen keine Versprödung und keine schlechten mechanischen Eigenschaften aufweist.

Unter amorpher Folie werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Folien verstanden, die, obwohl der kristallisierbare Thermoplast eine Kristallinität zwischen 30 % und 65 % besitzt, nicht kristallin sind. Nicht kristallin, d. h. im wesentlichen amorph und bedeutet, dass der Kristallinitätsgrad im allgemeinen unter 5 %, vorzugsweise unter 2 %, insbesondere bei 0 % liegt. Eine derartige Folie liegt im wesentlichen im unorientierten Zustand vor.

10

Die Folie gemäß der Erfindung enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplasten sind beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat, Polyethylen-naphthalat, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.

15

Erfindungsgemäß versteht man unter kristallisierbaren Thermoplasten kristallisierbare Homopolymere, kristallisierbare Copolymere, kristallisierbare Compounds (Mischungen), kristallisierbares Rezyklat und andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

20

Die Standardviskosität SV (DCE) des Thermoplasten, gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt im Bereich von 600 bis 1000, vorzugsweise von 700 bis 900.

25

Der Thermoplast zeichnet sich dadurch aus, dass der Diethylenglykolgehalt (DEG-Gehalt) und/oder Polyethylenglykolgehalt (PEG-Gehalt) bei größer/gleich 1,0 Gew.-%, insbesondere größer/gleich 1,2 Gew.% liegt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt der DEG-Gehalt und/oder PEG-Gehalt im Bereich von 1,3 Gew.% bis 5 Gew.%. Der Thermoplast kann zusätzlich zu oder anstelle von DEG und/oder PEG auch Isophthalsäure (IPA) in einer Konzentration von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten.

30

- 6 -

Es war mehr als überraschend, dass sich Folien durch ein im Vergleich zum Standardthermoplast höheren Diethylenglykolgehalt und/oder Polyethylenglykolgehalt und/oder IPA-Gehalt wirtschaftlich auf handelsüblichen Tiefziehanlagen thermoformen lassen und eine hervorragende Detailwiedergabe liefern.

5

Die Folie gemäß der Erfindung kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein. Die Folie kann ebenfalls mit diversen Copolyestern oder Haftvermittlern beschichtet sein.

10 Die Folie gemäß der Erfindung enthält mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel, wobei die Konzentration des UV-Stabilisators vorzugsweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt. Der UV-Absorber kann zweckmäßigerweise über die sogenannte Masterbatch-15 Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert werden.

20 Das Weißpigment wird bevorzugt über Masterbatch-Technologie zudosiert, kann aber auch direkt beim Rohstoffhersteller eingearbeitet werden. Die Konzentration des Weißpigments liegt im Bereich von 0,2 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 Gew.-% und 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten.

25 Geeignete Weißpigmente sind Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Kaolin, Siliciumdioxid, wobei Titandioxid und Bariumsulfat bevorzugt sind.

25

Die Titandioxidteilchen können aus Anatas oder Rutil bestehen, vorzugsweise überwiegend aus Rutil, welcher im Vergleich zu Anatas eine höhere Deckkraft zeigt. In bevorzugter Ausführungsform bestehen die Titandioxidteilchen zu mindestens 95 Gew.-% aus Rutil. Sie können nach einem üblichen Verfahren, z. B. nach dem Chlorid- oder 30 dem Sulfat-Prozeß, hergestellt werden. Ihre Menge in der Basisschicht beträgt 0,3 –

- 7 -

25 Gew.-%, bezogen auf die Basisschicht, die mittlere Teilchengröße ist relativ klein und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,10 bis 0,30  $\mu\text{m}$ .

Durch Titandioxid der beschriebenen Art entstehen innerhalb der Polymermatrix keine

5 Vakuolen während der Folienherstellung.

Die Titandioxidteilchen können einen Überzug aus anorganischen Oxiden besitzen, wie er üblicherweise als Überzug für  $\text{TiO}_2$ -Weißpigment in Papieren oder Anstrichmitteln zur Verbesserung der Lichtechtheit eingesetzt wird.

10

$\text{TiO}_2$  ist bekanntlich fotoaktiv. Bei Einwirkung von UV-Strahlen bilden sich freie Radikale auf der Oberfläche der Partikel. Diese freien Radikale können zu den filmbildenden Bestandteilen der Anstrichmittel wandern, was zu Abbaureaktionen und Vergilbung führt. Zu den besonders geeigneten Oxiden gehören die Oxide von Aluminium, Silicium,

15 Zink oder Magnesium oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen.

$\text{TiO}_2$ -Partikel mit einem Überzug aus mehreren dieser Verbindungen werden z. B. in der EP-A-0 044 515 und EP-A-0 078 633 beschrieben. Weiterhin kann der Überzug organische Verbindungen mit polaren und unpolaren Gruppen enthalten. Die organischen Verbindungen müssen bei der Herstellung der Folie durch Extrusion der

20 Polymerschmelze ausreichend thermostabil sein. Polare Gruppen sind beispielsweise

-OH; -OR; -COOX; (X = R; H oder Na, R = Alkyl mit 1 - 34 C-Atomen). Bevorzugte organische Verbindungen sind Alkanole und Fettsäuren mit 8 - 30 C-Atomen in der Alkylgruppe, insbesondere Fettsäuren und primäre n-Alkanole mit 12 - 24 C-Atomen, sowie Polydiorganosiloxane und/oder Polyorganohydrogensiloxane wie z. B. Polydimethylsiloxan und Polymethylhydrogensiloxan.

Der Überzug aus Titandioxidteilchen besteht gewöhnlich aus 1 bis 12, insbesondere 2 bis 6 g anorganischen Oxiden und 0,5 bis 3, insbesondere 0,7 bis 1,5 g organischen Verbindungen, bezogen auf 100 g Titandioxidteilchen. Der Überzug wird auf die Teilchen in wässriger Suspension aufgebracht. Die anorganischen Oxide werden aus

30

- 8 -

wasserlöslichen Verbindungen, z. B. Alkali-, insbesondere Natriumnitrat, Natriumsilikat (Wasserglas) oder Kieselsäure in der wässrigen Suspension ausgefällt.

Unter anorganischen Oxiden wie  $Al_2O_3$  oder  $SiO_2$  sind auch die Hydroxide oder deren

5 verschiedene Entwässerungsstufen wie Oxidhydrat zu verstehen, ohne dass man deren genaue Zusammensetzung und Struktur erkennt. Auf das  $TiO_2$ -Pigment werden nach dem Glühen und Mahlen in wässriger Suspension die Oxidhydrate z. B. des

Aluminiums und/oder Silicium gefällt, die Pigmente dann gewaschen und getrocknet.

10 Diese Ausfällung kann somit direkt in einer Suspension geschehen, wie sie im Herstellungsprozess nach der Glühung und der sich anschließenden Naßmahlung

anfällt. Die Ausfällung der Oxide und/oder Oxidhydrate der jeweiligen Metalle erfolgt aus den wasserlöslichen Metallsalzen im bekannten pH-Bereich, für das Aluminium wird beispielsweise Aluminiumsulfat in wässriger Lösung (pH kleiner 4) eingesetzt und durch

Zugabe von wässriger Ammoniaklösung oder Natronlauge im pH-Bereich zwischen 5 und 9, vorzugsweise zwischen 7 und 8,5, das Oxidhydrat gefällt. Geht man von einer

15 Wasserglas- oder Alkalialuminatlösung aus, sollte der pH-Wert der vorgelegten  $TiO_2$ -Suspension im stark alkalischen Bereich (pH größer 8) liegen. Die Ausfällung erfolgt dann durch Zugabe von Mineralsäure wie Schwefelsäure im pH-Bereich 5 bis 8. Nach

20 der Ausfällung der Metalloxide wird die Suspension noch 15 Minuten bis etwa 2 Stunden gerührt, wobei die ausgefällten Schichten eine Alterung erfahren. Das

beschichtete Produkt wird von der wässrigen Dispersion abgetrennt und nach dem Waschen bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei 70 °C bis 100 °C, getrocknet.

25 Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, leitet bei Thermoplasten Abbauvorgänge ein, als deren

Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild infolge von Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

- 9 -

Die Inhibierung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt sind.

5 Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360nm UV-Licht zu absorbieren, ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beträchtlich zu und ist unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt zwischen 280 und 300 nm.

10 In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettenpaltungen, jedoch keine Vernetzungen beobachtet. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren stellen die mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photolyse der Estergruppen müssen noch Oxidationsreaktionen in Erwägung gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge

15 haben.

Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffabspaltung in  $\alpha$ -Stellung der Estergruppen zu Hydroperoxiden und deren Zersetzungprodukten sowie zu damit verbundenen Kettenpaltungen führen (H. Day, D. M. Wiles: 20 J. Appl. Polym. Sci 16, 1972, Seite 203).

UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber als Lichtschutzmittel sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für transparente Folien ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen. Für transparente, matte Folien sind nur organische und metallorganische Verbindungen geeignet, die dem zu stabilisierenden Thermoplasten keine oder nur eine extrem geringe Farbe oder Farbänderung verleihen, d. h. die in dem Thermoplasten löslich sind.

- 10 -

Im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind UV-Stabilisatoren, die mindestens 70 %, vorzugsweise 80 %, besonders bevorzugt 90%, des UV-Lichtes im Wellenlängenbereich von 180 nm bis 380 nm, vorzugsweise 280 bis 350 nm absorbieren. Diese sind insbesondere geeignet, wenn sie im 5 Temperaturbereich von 260 bis 300 °C thermisch stabil sind, d. h. sich nicht zersetzen und nicht zur Ausgasung führen. Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoësäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine, 10 wobei die 2-Hydroxybenzotriazole und die Triazine bevorzugt sind.

Der oder die UV-Stabilisatoren sind vorzugsweise in der/den Deckschichten enthalten. Bei Bedarf kann auch die Kernschicht mit UV-Stabilisator ausgerüstet sein.

15 Es war völlig überraschend, dass der Einsatz der oben genannten UV-Stabilisatoren in Folien zu dem gewünschten Ergebnis führte. Der Fachmann hätte vermutlich zunächst versucht, eine gewisse UV-Stabilität über ein Antioxidanz zu erreichen, hätte jedoch bei Bewitterung festgestellt, dass die Folie schnell gelb wird.

20 Vor dem Hintergrund, dass UV-Stabilisatoren das UV-Licht absorbieren und somit Schutz bieten, hätte der Fachmann wohl handelsübliche Stabilisatoren eingesetzt. Dabei hätte er festgestellt, dass

- der UV-Stabilisator eine mangelnde thermische Stabilität hat und sich bei Temperaturen zwischen 200 °C und 240 °C zersetzt und ausgast;
- er große Mengen (ca. 10 bis 15 Gew.-%) UV-Stabilisator einarbeiten muß, damit das UV-Licht absorbiert wird und damit die Folie nicht geschädigt wird.

Bei diesen hohen Konzentrationen hätte er festgestellt, dass die Folie schon nach der Herstellung gelb ist, bei Gelzahlunterschieden (YID) um die 25. Des Weiteren hätte 30 er festgestellt, dass die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Daher war es mehr als überraschend, dass bereits mit niedrigen Konzentrationen des UV-Stabilisators ein hervorragender UV-Schutz erzielt wurde. Sehr überraschend war, dass sich bei diesem hervorragenden UV-Schutz

5 - der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht stabilisierten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert;

- sich keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Ausdampfungen einstellten, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist und ein ausgezeichnetes Profil und eine ausgezeichnete Planlage hat;

10 10 Die Folie gemäß der Erfindung enthält mindestens ein Flammeschutzmittel, das über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert wird, wobei die Konzentration des Flammeschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt. Bei der Herstellung des Masterbatchs wird im 15 allgemeinen ein Verhältnis von Flammeschutzmittel zu Thermoplast im Bereich von 60 zu 40 Gew.-% bis 10 zu 90 Gew.-% eingehalten.

Zu den typischen Flammenschutzmitteln gehören Bromverbindungen, Chlorparaffine und andere Chlorverbindungen, Antimontrioxid, Aluminiumtrihydrate, wobei die Halogenverbindungen aufgrund der entstehenden halogenhaltigen Nebenprodukte nachteilig sind. Des Weiteren ist die geringe Lichtbeständigkeit einer damit ausgerüsteten Folie neben der Entwicklung von Haloxylenen im Brandfall extrem nachteilig.

25 Geeignete Flammenschutzmitteln, die gemäß der Erfindung eingesetzt werden, sind beispielsweise organische Phosphorverbindungen wie Carboxyphosphinsäuren, deren Anhydride und Dimethyl-methylphosphonat. Erfindungswesentlich ist, dass die organische Phosphorverbindung im Thermoplast löslich ist, da andernfalls die geforderten optischen Eigenschaften nicht erfüllt werden

- 12 -

Da die Flammenschutzmittel im allgemeinen eine gewisse Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen, kann der zusätzliche Einsatz eines Hydrolysestabilisators sinnvoll sein.

Als Hydrolysestabilisator werden im allgemeinen phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalcarbonate in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythrityl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

Daher ist es mehr als überraschend, dass mittels Masterbatch-Technologie, einer geeigneten Vortrocknung und/oder Vorkristallisation und gegebenenfalls Einsatz von geringen Mengen eines Hydrolysestabilisators eine schwerentflammbar und thermoformbare Folie mit dem geforderten Eigenschaftsprofil wirtschaftlich und ohne Verklebung im Trockner herstellbar ist und dass die Folie nach Temperaturbelastung nicht versprödet und beim Knicken nicht bricht. Dieses Resultat ist auf die synergistische Wirkung von Masterbatch-Technologie, geeigneter Vorkristallisation, Vortrocknung und UV-Stabilisatorausrüstung zurückzuführen.

Sehr überraschend ist, dass bei diesem hervorragenden Resultat und dem geforderten Flammenschutz der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht ausgerüsteten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht negativ beeinflusst ist. Es treten auch keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Ausdampfungen auf, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist. Ferner zeichnet sich die Folie gemäß der Erfindung durch eine hervorragende Thermoformbarkeit aus, so dass sie verfahrenssicher auf handelsüblichen Tiefziehanlagen zu Formkörpern verarbeitet werden kann.

Damit ist eine solche Folie auch wirtschaftlich rentabel.

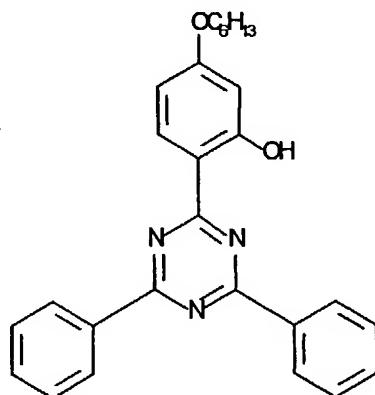
30

- 13 -

Des Weiteren ist sehr überraschend, dass auch das aus den Folien oder den Formkörpern hergestellte Regenerat wieder einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Folie gemäß der Erfindung als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten, 1 Gew.-% bis 20,0 Gew.-% einer im Thermoplast löslichen organischen Phosphorverbindung als Flammeschutzmittel, vorzugsweise Dimethyl-methylphosphonat, 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% eines im Thermoplast löslichen UV-Absorbers aus der Gruppe der 2-Hydroxybenzotriazole  
10 oder der Triazine, 0,01 bis 1,0 Gew.-% eines Hydrolysestabilisators und 0,5 Gew.-% bis 25,0 Gew.-% Titandioxid mit einem Teilchendurchmesser von vorzugsweise 0,10 bis 0,50  $\mu\text{m}$ , wobei ein Titandioxid vom Rutil-Typ bevorzugt wird. Anstelle von Titandioxid kann auch Bariumsulfat mit einem Teilchendurchmesser von 0,20 bis 1,20  $\mu\text{m}$  als Weißpigment eingesetzt werden, wobei die Konzentration im Bereich von 1,0 Gew.% bis 25,0 Gew.-% liegt. In einer bevorzugten Ausführungsform können auch  
15 Mischungen dieser Weißpigmente oder eine Mischung von einem dieser Weißpigmente mit einem anderen eingesetzt werden.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße  
20 Folie 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol der Formel

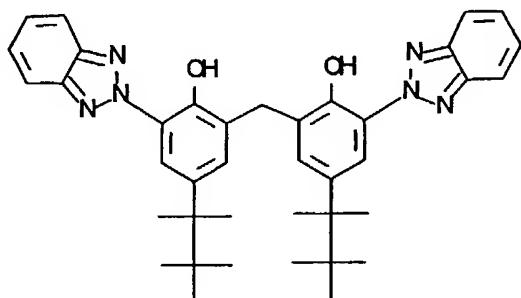


25

- 14 -

oder 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2,2-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-phenol der Formel

5



10 In einer bevorzugten Ausführungsform können auch Mischungen dieser beiden UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser beiden UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration an Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an kristallisierbarem Polyethylenterephthalat, liegt.

15

Erfindungswesentlich ist, dass der kristallisierbare Thermoplast ein Diethylenglykolgehalt von  $\geq 1,0$  Gew.-%, vorzugsweise  $\geq 1,2$  Gew.-%, insbesondere  $\geq 1,3$  Gew.% und/oder ein Polyethylenglykolgehalt von  $\geq 1,0$  Gew.-%, vorzugsweise  $\geq 1,2$  Gew.-%, insbesondere  $\geq 1,3$  Gew.% und/oder ein Isophthalsäuregehalt von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% aufweist.

20

Die Folie gemäß der Erfindung hat folgendes Eigenschaftsprofil:

Der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Messwinkel 20°), ist größer als 15, vorzugsweise größer als 20, die Lichttransmission L, gemessen nach ASTM D 1003 beträgt weniger als 70 %, vorzugsweise weniger als 60 % gemessen nach ASTM S 1003, welches für die erzielte UV-Stabilität in Kombination mit der Thermoformbarkeit und mit der Schwerentflammbarkeit überraschend gut ist.

- 15 -

Der Thermoformprozess umfaßt in der Regel die Schritte Vortrocknen, Aufheizen, Formen, Abkühlen, Entformen, Tempern. Beim Thermoformprozess wurde festgestellt, dass sich die Folien gemäß der Erfindung ohne vorheriges Vortrocknen überraschenderweise tiefziehen lassen. Dieser Vorteil im Vergleich zu tiefziehfähigen Polycarbonat- oder Polymethacrylat-Folien, bei denen Vortrocknungszeiten von 10 – 15 Stunden, je nach Dicke bei Temperaturen von 100 °C bis 120 °C erforderlich sind, reduziert drastisch die Kosten des Umformprozesses.

Die Folie gemäß der Erfindung, die mindestens ein organisches Weißpigment, einen UV-Stabilisator, gegebenenfalls einen Hydrolysestabilisator, und ein Flammenschutzmittel enthält, kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein.

In der mehrschichtigen Ausführungsform ist die Folie aus mindestens einer Kernschicht und mindestens einer Deckschicht aufgebaut, wobei insbesondere ein dreischichtiger A-B-A oder A-B-C Aufbau bevorzugt ist.

Für diese Ausführungsform ist es wesentlich, dass z.B. der Thermoplast der Kernschicht eine ähnliche Standardviskosität und einen ähnlichen DEG-Gehalt und/oder PEG-Gehalt und/oder IPA-Gehalt besitzt, wie der Thermoplast der Deckschicht (en), die an die Kernschicht angrenzt (angrenzen).

In einer besonderen Ausführungsform können die Deckschichten auch aus einem Polyethylennapthalat-Homopolymeren oder aus einem Polyethylenterephthalat-Polyethylennapthalat-Copolymeren oder einem Compound bestehen.

In der mehrschichtigen Ausführungsform ist der UV-Absorber vorzugsweise in den Deckschichten enthalten. Bei Bedarf kann auch die Kernschicht mit UV-Absorber ausgerüstet sein.

- 16 -

In der mehrschichtigen Ausführungsform ist das Weißpigment, gegebenfalls der Hydrolysestabilisator und das Flammenschutzmittel vorzugsweise in der Kernschicht enthalten. Jedoch können bei Bedarf auch die Deckschichten mit Weißpigment, gegebenfalls Hydrolysestabilisator und/oder Flammenschutzmittel ausgerüstet sein.

5

In einer anderen Ausführungsform können auch Weißpigment, Flammenschutzmittel, gegebenfalls Hydrolysestabilisator und UV-Absorber in den Deckschichten enthalten sein. Bei Bedarf und hohen Brandschutzanforderungen kann die Kernschicht additiv eine sogenannte "Grundausrüstung" an Flammenschutzmittel enthalten.

10

Anders als in der einschichtigen Ausführungsform bezieht sich hier die Konzentration des Weißpigmentes, Flammenschutzmittels, Hydrolysestabilisators und des UV-Stabilisators auf das Gewicht in der ausgerüsteten Schicht.

15

Ganz überraschend haben Bewitterungsversuche nach der Testspezifikation ISO 4892 mit dem Atlas CI65 Weather Ometer gezeigt, dass es im Falle einer dreischichtigen Folie durchaus ausreichend ist, die 0,5 µm bis 10 µm dicken Deckschichten mit UV-Stabilisatoren auszurüsten, um eine verbesserte UV-Stabilität zu erreichen.

20

Brandversuche nach DIN 4102 Teil 1 und Teil 2 sowie der UL-Test 94 haben ebenso überraschend gezeigt, dass die erfindungsgemäße Folie die Anforderungen erfüllen.

25

Dadurch werden die mit der bekannten Koextrusionstechnologie hergestellten mehrschichtigen Folien gemäß der Erfindung im Vergleich zu den komplett UV-stabilisierten und flammausgerüsteten Monofolien wirtschaftlich extrem interessant, da deutlich weniger Additive für eine vergleichbare Schwerentflammbarkeit und UV-Stabilität benötigt werden.

30

Die Folie kann auch mindestens einseitig mit einer kratzfesten Beschichtung, mit einem Copolyester oder mit einem Haftvermittler versehen sein.

- 17 -

Bewitterungstests haben ergeben, dass die Folien gemäß der Erfindung selbst nach 5 bis 7 Jahren (aus den Bewitterungstests hochgerechnet) Außenanwendung im allgemeinen keine erhöhte Vergilbung, keine Versprödung, keinen Glanzverlust der Oberfläche und keine Rißbildung an der Oberfläche aufweisen.

5

Bei der Herstellung der Folie gemäß der Erfindung wurde festgestellt, dass sie sich wirtschaftlich herstellen lässt. Des Weiteren wurden keinerlei Ausgasungen des UV-Stabilisators oder Flammenschutzmittels im Produktionsprozess gefunden, was erfindungswesentlich ist, da die meisten UV-Stabilisatoren und Flammenschutzmittel bei Extrusionstemperaturen über 260 °C störende, unangenehme Ausgasungen zeigen und damit untauglich sind.

10

Überraschenderweise erfüllen schon erfindungsgemäße Folien im Dickenbereich von 30 bis 2000 µm die Baustoffklasse B1 nach DIN 4102 Teil 1 und den UL-Test 94.

15

Auch lässt sich die Folie ohne Vortrocknen thermoformen, so dass komplexe Formkörper daraus hergestellt werden können.

20

Für das Thermoformen haben sich folgende Verfahrensparameter im allgemeinen als geeignet erwiesen :

| Verfahrensschritt                    | Folie gemäß der Erfindung     |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| Vortrocknen                          | Nicht erforderlich            |
| Temperatur der Form °C               | 100 bis 140                   |
| 25 Aufheizzeit pro 10 µm Foliendicke | < 5 sec pro 10 µm Foliendicke |
| Folientemperatur beim Verformen °C   | 100 bis 160                   |
| Möglicher Verstreckfaktor            | 1,5 bis 2,0                   |
| Detailwiedergabe                     | hervorragend                  |
| Schrumpf (Schwindung) %              | < 1,5                         |

30

Des Weiteren ist die Folie bzw. der daraus hergestellte Formkörper ohne Umweltbelastung problemlos rezyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilder für den Messebau und andere Werbeartikel, wo Brandschutz, UV-Stabilität und Thermoformbarkeit gewünscht wird, eignet.

5

Die Herstellung der Folie gemäß der Erfindung kann beispielsweise nach dem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

10 Gemäß der Erfindung wird das Flammenschutzmittel und gegebenenfalls der Hydrolysestabiliator über die Masterbatch-Technologie zugegeben. Die Zusätze werden zunächst in einem Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterial kommen der Thermoplast selbst, z.B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten verträglich sind, in Frage. Nach der Zudosierung zu dem Thermoplasten für die Folienherstellung schmelzen die Bestandteile des Masterbatches während der 15 Extrusion und werden so in dem Thermoplasten gelöst.

Erfindungsgemäß kann das Lichtschutzmittel und das Weißpigment bereits beim Thermoplast-Rohstoffhersteller zudosiert werden oder bei der Folienherstellung in den Extruder dosiert werden.

20

Der DEG-Gehalt und/oder PEG-Gehalt und/oder IPA-Gehalt des Thermoplasten werden beim Rohstoffhersteller während des Polykondensationsprozesses eingestellt.

25 Besonders bevorzugt ist die Zugabe des Weißpigmentes und des Lichtschutzmittels über die oben beschriebene Masterbatch-Technologie, wobei sie als getrenntes Masterbatch oder zusammen mit den genannten Zusatzmitteln eingesetzt werden.

30 Wichtig bei der Masterbatch-Technologie ist, dass die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so dass eine homogene Verteilung und damit eine homogene UV-

Stabilisierung, eine homogene Einfärbung und ein homogener Brandschutz erfolgen kann.

Die Folien gemäß der Erfindung können nach bekannten Verfahren aus einem

5 Thermoplastrohstoff mit gegebenenfalls weiteren Rohstoffen, dem Flammenschutzmittel, gegebenenfalls dem Hydrolysestabilisator, dem Weißpigment, dem UV-Absorber und/oder weiteren üblichen Additiven in üblicher Menge von 1,0 bis max. 30,0 Gew.-% sowohl als Monofolie als auch als mehrschichtige, gegebenenfalls koextrudierte Folien mit gleichen oder unterschiedlich ausgebildeten Oberflächen hergestellt werden, wobei  
10 eine Oberfläche beispielsweise pigmentiert ist und die andere Oberfläche kein Pigment enthält. Ebenso können eine oder beide Oberflächen der Folie nach bekannten Verfahren mit einer üblichen funktionalen Beschichtung versehen werden.

Erfindungswesentlich ist, dass das Masterbatch, welches das Flammenschutzmittel und

15 gegebenenfalls den Hydrolysestabilisator enthält, vorkristallisiert bzw. vorgetrocknet wird. Diese Vortrocknung beinhaltet ein gradielles Erhitzen des Masterbatches unter reduziertem Druck ( 20 bis 80 mbar, vorzugsweise 30 bis 60 mbar, insbesondere 40 bis 50 mbar ) und unter Rühren und gegebenenfalls ein Nachtrocknen bei konstanter, erhöhte Temperatur ebenfalls unter reduziertem Druck. Das Masterbatch wird  
20 vorzugsweise bei Raumtemperatur aus einem Dosierbehälter in der gewünschten Abmischung zusammen mit den Polymeren der Basis- und/oder Deckschichten und ggf. anderen Rohstoffkomponenten chargeweise in einem Vakuumtrockner, der im Laufe der Trocken- bzw. Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 10 °C bis 160 °C, vorzugsweise 20 °C bis 150 °C, insbesondere 30 °C bis 130 °C durchläuft, gefüllt.  
25 Während der ca. 6-stündigen, vorzugsweise 5-stündigen, insbesondere 4-stündigen Verweilzeit wird die Rohstoffmischung mit 10 bis 70 Upm, vorzugsweise 15 bis 65 Upm, insbesondere 20 bis 60 Upm gerührt. Das so vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in einem nachgeschalteten ebenfalls evakuierten Behälter bei 90 °C bis 180 °C, vorzugsweise 100 °C bis 170 °C, insbesondere 110 °C bis 160 °C für 2

bis 8 Stunden, vorzugsweise 3 bis 7 Stunden, insbesondere 4 bis 6 Stunden nachgetrocknet.

Die Polymere bzw. Rohstoffgemische werden einem Extruder bzw. bei mehrschichtigen Folien mehreren Extrudern zugeführt. Etwa vorhandene Fremdkörper oder Verunreinigungen lassen sich aus der Polymerschmelze vor der Extrusion abfiltern. Die Schmelze (n) werden dann in einer Monodüse bzw. im mehrschichtigen Fall in einer Mehrschichtdüse zu flachen Schmelzefilmen ausgeformt und im mehrschichtigen Fall übereinander geschichtet. Anschließend wird der Monofilm oder der Mehrschichtfilm mit Hilfe einer Kühlwalze und gegebenenfalls weiteren Walzen abgezogen und als amorphe Folie verfestigt. Anschließend wird die abgekühlte, amorphe Folie gesäumt und aufgewickelt.

Die Folie kann weiterhin auf mindestens einer ihrer Oberflächen beschichtet werden, so dass die Beschichtung auf der fertigen Folie eine Dicke von 5 bis 100 nm, bevorzugt 15 20 bis 70 nm, insbesondere 30 bis 50 nm aufweist. Die Beschichtung wird bevorzugt in-line aufgebracht, d. h. während des Folienherstellprozesses, zweckmäßigerweise nach der Verfestigung. Besonders bevorzugt ist die Aufbringung des "Reverse gravure-roll coating"-Verfahrens, bei dem sich die Beschichtungen äußerst homogen in den genannten Schichtdicken auftragen lassen. Die Beschichtungen werden bevorzugt als 20 Lösung, Suspension oder Dispersion aufgetragen, insbesondere als wässrige Lösung, Suspensionen oder Dispersionen. Die genannten Beschichtungen verleihen der Folienoberfläche eine zusätzliche Funktion beispielsweise wird die Folie dadurch siegelfähig, bedruckbar, metallisierbar, sterilisierbar, antistatisch oder verbessern z.B. die Aromabarriere oder ermöglichen die Haftung zu Materialien, die ansonsten nicht auf 25 der Folienoberfläche haften würden (z.B. fotografische Emulsion).

Beispiele für Stoffe/Zusammensetzungen, die eine zusätzliche Funktionalität verleihen sind:

Acrylate, wie sie z.B. beschrieben sind in der WO 94/13 476, Ethylvinylalkohole, PVDC, 30 Wasserglas ( $Na_2SiO_4$ ), hydrophilische Polyester (5-Natriumsulfoisophthalsäurehaltige

- 21 -

PET/IPA Polyester wie sie z.B. beschrieben sind in der EP-A-0 144 878, US-A-4,252,885 oder EP-A-0 296 620 Vinylacetate wie sie z.B. beschrieben sind in der WO 94/13 481, Polyvinylacetat, Polyurethane, Alkali- oder Erdalkalisalze von  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Fettsäuren, Butadiencopolymere mit Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Methacrylsäure,

5 Acrylsäure oder deren Ester.

Die genannten Stoffe/Zusammensetzungen werden als verdünnte Lösung, Emulsion oder Dispersion vorzugsweise als wässrige Lösung, Emulsion oder Dispersion auf eine oder beide Folienoberflächen aufgebracht und anschließend das Lösungsmittel verflüchtigt. Werden die Beschichtungen in-line aufgebracht, reicht gewöhnlich eine Temperaturbehandlung nach der Verfestigung aus, um das Lösungsmittel zu verflüchtigen und die Beschichtung zu trocknen. Die getrockneten Beschichtungen haben dann die erwähnten gewünschten Schichtdicken.

15 Des Weiteren können die Folien – vorzugsweise in einem off-line-Verfahren mit Metallen wie Aluminium oder keramischen Materialien wie  $SiO_x$  oder  $Al_xO_y$  beschichtet werden. Dies verbessert insbesondere ihre Gasbarriereeigenschaften.

20 Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die Folie gemäß der Erfindung hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, Anwendungen 25 im Bausektor und Lichtwerbeprofile, Schattenmatten, Elektroanwendungen.

Aufgrund der Thermoformbarkeit eignet sich die Folie auch zum Thermoformen beliebiger Formkörper für Innen- und Außenanwendungen.

- 22 -

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen erfolgt die Messung der einzelnen Eigenschaften erfolgt gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren.

### Meßmethoden

5

#### **DEG-Gehalt/PEG-Gehalt/IPA-Gehalt**

Der DEG-/PEG-/IPA-Gehalt wird gaschromatografisch nach Verseifung in methanolischer KOH und Neutralisation mit wässrigem HCl bestimmt.

10 **Oberflächenglanz**

Der Oberflächenglanz wird bei einem Messwinkel von 20° nach DIN 67530 gemessen.

#### **Lichttransmission**

Unter der Lichttransmission ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes 15 zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

Die Lichttransmission wird mit dem Messgerät "® HAZEGARD plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

#### **Oberflächendefekte**

20 Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

#### **SV (DCE), IV (DVE)**

Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53726 in Dichloressigsäure 25 gemessen.

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität

$$IV \text{ (DCE)} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ SV (DCE)} + 0,118$$

30

- 23 -

### **Brandverhalten**

Das Brandverhalten wird nach DIN 4102 Teil 2, Baustoffklasse B2 und nach DIN 4102 Teil 1, Baustoffklasse B1 sowie nach dem UL-Test 94 ermittelt.

### **5 Bewitterung, UV-Stabilität:**

Die UV-Stabilität wird nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft:

|                      |   |                                                                                                                      |
|----------------------|---|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Testgerät            | : | Atlas Ci 65 Weather Ometer                                                                                           |
| Testbedingungen      | : | ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung                                                                               |
| Bestrahlungszeit     | : | 1000 Stunden (pro Seite)                                                                                             |
| Bestrahlung          | : | 0,5 W/m <sup>2</sup> , 340 nm                                                                                        |
| Temperatur           | : | 63 °C                                                                                                                |
| Relative Luftfeuchte | : | 50 %                                                                                                                 |
| Xenonlampe           | : | innerer und äußerer Filter aus Borosilikat                                                                           |
| Bestrahlungszyklen   | : | 102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw. |

Numerische Werte von < 0,6 sind vernachlässigbar und bedeuten, dass keine signifikante Farbänderung vorliegt.

### **Gelbwert**

Der Gelbwert (YID) ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wird gemäß DIN 6167 gemessen. Gelbwerte (YID) von < 5 sind visuell nicht sichtbar.

Bei nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um weiße Folien unterschiedlicher Dicke, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße hergestellt werden.

- 24 -

Alle Folien wurden nach der Testspezifikation ISO 4892 je 1000 Stunden pro Seite mit dem Atlas Ci.65 Weather Ometer der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich, dem Gelbwert (YID), der Oberflächendefekte, der Lichttransmission und des Glanzes geprüft.

5

An allen Folien wurden Brandtests nach DIN 4102, Teil 2 und Teil 1 und nach UL-Test 94 durchgeführt.

### Beispiele

10

#### Beispiel 1

Es wird eine 400 µm dicke, amorphe, weiße Folie hergestellt, die als Hauptbestandteil Polyethylenterephthalat, 7,0 Gew.-% Titandioxid und 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5 triazin-2yl)-5-(hexyl) oxyphenol (® Tinuvin 1577 der Firma Ciba-Geigy) und 2,0 Gew.-% Flammschutzmittel enthält.

Das Titandioxid ist vom Rutiltyp, hat einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,20 µm und ist mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gecoatet.

Tinuvin 1577 hat einen Schmelzpunkt von 149 °C und ist bis ca. 330 °C thermisch stabil.

20

Zwecks homogener Verteilung wird das Titandioxid und der UV-Absorber direkt beim Rohstoffhersteller in das PET eingearbeitet.

25

Bei dem Flammschutzmittel handelt es sich um die in PET lösliche organische Phosphorverbindung Dimethyl-methylphosphonat ®Amgard P1045 der Fa. Albright & Wilson.

30

Das Flammschutzmittel wird in Form eines Masterbatches zudosiert. Das Masterbatch setzt sich aus 10 Gew.-% Flammschutzmittel und 90 Gew.-% PET zusammen und hat ein Schüttgewicht von 750 kg/m<sup>3</sup>.

- 25 -

Das PET, aus dem die Folie hergestellt wird und das PET, dass zur Masterbatch-Herstellung benutzt werden, haben eine Standardviskosität SV (DCE) von 810, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,658 dl/g entspricht. Der DEG-Gehalt sowie der PEG-Gehalt betragen 1,3 Gew.-%.

5

50 Gew.-% des Polyethylenterephthalates, 30 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Rezyklat (Standardviskosität SV (DCE) von 770) und 20 Gew.-% des Masterbatches werden bei Raumtemperatur aus separaten Dosierbehältern in einem Trockner gefüllt, der von dem Einfüllzeitpunkt bis zum Ende der Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 10 25 °C bis 130 °C unter verminderter Druck durchläuft. Während der ca. 4-stündigen Verweilzeit wird das Rohstoffgemisch mit 61 Upm gerührt.

10

Das vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in dem nachgeschalteten, ebenfalls unter verminderter Druck stehenden Hopper bei 140 °C 15 4 Stunden nachgetrocknet. Anschließend wird mit dem beschriebenen Extrusionsverfahren die 400 µm starke Monofolie hergestellt.

Die hergestellte weiße PET-Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

|    |                                       |   |         |
|----|---------------------------------------|---|---------|
| 20 | Dicke                                 | : | 400 µm  |
|    | Oberflächenglanz 1. Seite             | : | 65      |
|    | (Messwinkel 20°) 2. Seite             | : | 62      |
|    | Lichttransmission                     | : | 18 %    |
|    | Oberflächendefekte pro m <sup>2</sup> | : | keine   |
| 25 | Gelbwert (YID)                        | : | 28      |
|    | Einfärbung                            | : | homogen |
|    | Kristallinität                        | : | 0 %     |

30

**Beispiel 2**

Nach der Koextrusionstechnologie wird eine 370 µm dicke mehrschichtige PET-Folie mit der Schichtreihenfolge A-B-A hergestellt, wobei B die Kernschicht und A die Deckschichten repräsentieren. Die Kernschicht ist 360 µm dick und die beiden

5 Deckschichten, die die Kernschicht überziehen, sind jeweils 5 µm dick.

Die Zusammensetzung der Kernschicht B ist identisch mit der Folie aus Beispiel 1, enthält aber keinen UV-Absorber.

10 Das PET der Deckschichten hat eine Standardviskosität SV(DCE) von 810 und ist mit 1 Gew.-% Tinuvin 1577 und 0,3 Gew.-% Sylobloc ausgerüstet. Die Deckschichten enthalten kein Titandioxid und kein Flammschutzmittel.

15 Für die Kernschicht werden 50 Gew.-% Polyethylenterephthalat, 30 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Rezyklat (Standardviskosität SV(DCE) von 770) und 20 Gew.-% des Masterbatches entsprechend Beispiel 1 vorkristallisiert, vorgetrocknet und nachgetrocknet.

20 Der Deckschichtrohstoff erfährt keine besondere Trocknung. Mittels Koextrusionstechnologie wird eine 370 µm dicke Folie mit der Schichtreihenfolge A-B-A hergestellt, die folgende Eigenschaften zeigt:

|                                   |   |         |
|-----------------------------------|---|---------|
| Schichtaufbau                     | : | A-B-A   |
| Gesamtdicke                       | : | 370 µm  |
| Oberflächenglanz 1. Seite         | : | 131     |
| 25 (Messwinkel 20°) 2. Seite      | : | 126     |
| Lichttransmission                 | : | 19 %    |
| Oberflächendefekte                | : | keine   |
| (Stippen, Orangenhaut, Blasen...) |   |         |
| Gelbwert (YID)                    | : | 10,3    |
| 30 Einfärbung                     | : | homogen |

- 27 -

### Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 2 wird eine 600 µm A-B-A-Folie hergestellt, wobei die Kernschicht B 590 µm und die Deckschichten A jeweils 5 µm dick sind.

5 Die Kernschicht B ist identisch mit der Kernschicht aus Beispiel 2, enthält aber nur 0,5 Gew.-% des Flammenschutzmittels aus Beispiel 2.

Die Deckschichten sind identisch mit denen aus Beispiel 2, enthalten aber 2,0 Gew.-% des Flammenschutzmittels, welches in Beispiel 2 nur für die Kernschicht eingesetzt  
10 wurde.

Die Rohstoffe und das Masterbatch für die Kernschicht und die Deckschichten werden entsprechend Beispiel 1 vorkristallisiert, vorgetrocknet und nachgetrocknet.

15 Die mittels Koextrusionstechnologie hergestellte, mehrschichtige 600 µm Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

|                              |   |                                             |
|------------------------------|---|---------------------------------------------|
| Schichtaufbau                | : | A-B-A                                       |
| Gesamtdicke                  | : | 600 µm                                      |
| 20 Oberflächenglanz 1. Seite | : | 136                                         |
| (Messwinkel 20°) 2. Seite    | : | 128                                         |
| Lichttransmission            | : | 11 %                                        |
| Oberflächendefekte           | : | keine<br>(Stippen, Orangenhaut, Blasen ...) |
| 25 Gelbwert (YID)            | : | 10,1                                        |
| Kristallinität               | : | 0 %                                         |

- 28 -

### **Brandverhalten**

Die Folien aus den Beispielen 1 bis 3 erfüllen nach DIN 4102 Teil 1 und Teil 2 die Baustoffklassen B1 und B2. Die Folien können somit in die Klasse der schwerentflamm-baren Stoffe eingestuft werden.

5

### **Sprödigkeit**

Die Folie aus den Beispielen 1 bis 3 zeigen nach 200 Stunden Tempern bei 100 °C im Umluft-trockenschrank keine Versprödung. Die Folien brechen beim Knicken nicht, d.h. die mechanischen Eigenschaften sind im wesentlichen nach dem Tempern erhalten

10

geblieben.

### **Bewitterung**

Nach 1000 Stunden Bewitterung mit dem Atlas CI 65 Weather Ometer zeigen die Folien aus den Beispielen 1 bis 3 keinerlei Rißbildung an der Oberfläche und keine Versprödungserscheinungen. Die optischen Eigenschaften Glanz und Trübung sind nahezu unverändert. Der Gelbwertanstieg liegt bei kleiner 4.

15

### **Thermoformbarkeit**

Die Folien aus den Beispielen 1 bis 3 lassen sich auf handelsüblichen Tiefziehmaschinen, z.B. von Fa. Illig, ohne Vortrocknung zu Formkörpern thermoformen. Die Detailwiedergabe der Formkörper ist bei einer homogenen Oberfläche hervorragend.

20

### **Vergleichsbeispiel 1**

Beispiel 2 wird wiederholt. Die Folie wird aber nicht mit UV-Absorber und nicht mit Flammschutzmittel ausgerüstet.

25

Die hergestellte weiße Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

|                     |   |        |
|---------------------|---|--------|
| Schichtaufbau       | : | A-B-A  |
| 30      Gesamtdicke | : | 370 µm |

- 29 -

|                                     |   |         |
|-------------------------------------|---|---------|
| Oberflächenglanz 1. Seite           | : | 139     |
| (Messwinkel 20°) 2. Seite           | : | 130     |
| Lichttransmission                   | : | 20 %    |
| Oberflächendefekte                  | : | keine   |
| 5 (Stippen, Orangenhaut, Blasen...) | : |         |
| Gelbwert (YID)                      | : | 12,0    |
| Einfärbung                          | : | homogen |

Die unausgerüstete Folie erfüllt die Tests nach DIN 4102 Teil 1 und Teil 2 sowie den  
10 UL-Test 94 nicht.

Nach 1000 Stunden Bewitterung mit dem Atlas CI Weather Ometer weist die Folie an  
den Oberflächen Risse und Versprödungserscheinungen auf. Ein präzises Eigen-  
schaftsprofil – insbesondere die optischen Eigenschaften – kann daher nicht mehr  
15 gemessen werden. Außerdem zeigt die Folie eine visuelle sichtbare Gelbfärbung.

## 5 Patentansprüche

1. Amorphe, weiße, schwerentflammable, UV-stabile, thermoformbare Folie mit einer Dicke im Bereich von 30 µm bis 1000 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens ein Weißpigment und -jeweils im Thermoplast löslich- mindestens ein Flammenschutzmittel und mindestens einen UV-Absorber enthält.
- 10 2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der kristallisierbare Thermoplast aus Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Polyethylennapthalat oder Mischungen daraus, vorzugsweise Polyethylenterephthalat mit einem Diethylenglykolgehalt von  $\geq 1,0$  Gew.-% und/oder einem Polyethylenglykolgehalt von  $\geq 1,0$  Gew.-% und/oder einem Isophthalsäuregehalt von 3,0 bis 10,0 Gew.-%, besteht.
- 15 3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das kristallisierbare Polyethylenterephthalat ein Diethylenglykolgehalt von vorzugsweise  $\geq 1,2$  Gew.-%, insbesondere  $\geq 1,3$  Gew.% und/oder ein Polyethylenglykolgehalt von vorzugsweise  $\geq 1,2$  Gew.-%, insbesondere  $\geq 1,3$  Gew.% und/oder ein Isophthalsäuregehalt von 3,0 Gew.-% bis 10,0 Gew.-% aufweist.
- 20 4. Folie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Diethylenglykol- und/oder der Polyethylenglykolgehalt im Bereich von 1,3 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% liegt.
- 25 5. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des UV-Absorbers im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% liegt.

6. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die UV-Absorber als 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoësäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine, vorzugsweise 2-Hydroxybenzotriazole und Triazine und insbesondere 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol oder 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-phenol vorliegen.

10 7. Folie nach oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Flammeschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.

15 8. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammeschutzmittel organische Phosphorverbindungen, vorzugsweise Carboxyphosphinsäuren, deren Anhydride und Dimethylmethylphosphonat enthält.

20 9. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hydrolysestabilisator in Form von phenolischen Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearaten und/oder Alkali-/Erdalkalcarbonaten in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise phenolische Stabilisatoren in einer Menge von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol, enthalten ist.

25 10. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Weißpigment Titandioxyd, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Kaolin, Siliciumdioxyd, vorzugsweise Titandioxyd und Bariumsulfat in Mengen

30

- 32 -

von 0,2 bis 40,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten enthalten ist.

11. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Hauptbestandteil ein kristallisierbarer Thermoplast, 1,0 Gew.-% bis 20,0 Gew.-% der im Thermoplasten löslichen organischen Phosphorverbindung Dimethyl-methylphosphonat als Flammeschutzmittel, 0,5 bis 25,0 Gew.-% eines Weißpigments und 0,01 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% Pentaerythrityl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol als Hydrolysestabilisator enthalten sind.
12. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie einschichtig oder mehrschichtig ist, wobei die mehrschichtige Folie mindestens eine Kernschicht und mindestens eine Deckschicht besitzt.
13. Folie nach Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber in der oder den Deckschicht(en) und das Weißpigment und das Flammeschutzmittel in Gegenwart oder Abwesenheit eines Hydrolysestabilisators in der Kernschicht enthalten ist.
14. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Regenerat eingesetzt wird.
15. Verfahren zur Herstellung einer amorphen, weißen, schwerentflammhbaren, UV-stabilen, thermoformbaren Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten mit einer Dicke im Bereich von 30 µm bis 1000 µm, dadurch gekennzeichnet, dass ein Thermoplast mit einem Weißpigment und einem Masterbatch aus mindestens einem Thermoplasten, mindestens einem - jeweils im Thermoplast

- 33 -

löslichen - Flammenschutzmittel und einem UV-Absorber, wobei das Masterbatch vorkristallisiert und/oder vorgetrocknet ist, versetzt wird, anschließend nach einem Extrusionsverfahren zu einem Schmelzefilm geformt, über eine Abzugswalze abgezogen und als amorphe Folie verfestigt wird.

5

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass ein kristallisierbarer Thermoplast mit einem Diethylenglykolgehalt von  $\geq 1,0$  Gew.%, vorzugsweise  $\geq 1,2$  Gew.%, insbesondere  $\geq 1,3$  Gew.% und/oder einem Polyethylenglykolgehalt von  $\geq 1,0$  Gew.%, vorzugsweise  $\geq 1,2$  Gew.%, insbesondere  $\geq 1,3$  Gew.% und/oder einem Isophthalsäuregehalt von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% eingesetzt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammenschutzmittel im Masterbatch in einem Verhältnis von Flammenschutzmittel zu Thermoplast im Bereich von 60 zu 40 Gew.-% bis 10 zu 90 Gew.-% vorliegt.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hydrostabilisator eingesetzt wird.
19. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 für die Anwendung im Innen- und Außenbereich.
20. Verwendung nach Anspruch 19 im Innenbereich für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium und im Außenbereich für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen im Bausektor und Lichtwerbeprofile, Schattenmatten und für Elektroanwendungen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 01/00177A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08J5/18 C08K5/00 //C08L67:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y        | <p><b>DATABASE WPI</b><br/> Section Ch, Week 199134<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class A23, AN 1991-248062<br/> XP002165104<br/> &amp; JP 03 160031 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD)<br/> , 10 July 1991 (1991-07-10)<br/> abstract</p> <p>---</p> <p><b>DATABASE WPI</b><br/> Section Ch, Week 199340<br/> Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/> Class A23, AN 1993-317600<br/> XP002165105<br/> &amp; JP 05 230238 A (TOYOB0 KK),<br/> 7 September 1993 (1993-09-07)<br/> abstract</p> <p>---</p> <p>---</p> | 1,5,10,<br>19,20      |
| Y        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1,5,10,<br>19,20      |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 April 2001

Date of mailing of the international search report

25/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 01/00177

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                           | Relevant to claim No. |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A        | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 017, no. 037 (C-1019),<br>25 January 1993 (1993-01-25)<br>& JP 04 255727 A (CHISSO CORP),<br>10 September 1992 (1992-09-10)<br>abstract<br>---                                             | 1                     |
| A        | DE 196 16 185 A (CIBA GEIGY AG)<br>31 October 1996 (1996-10-31)<br>claims 1,14,22<br>page 14, line 65 -page 17, line 08<br>example 2<br>---                                                                                  | 1                     |
| A        | US 3 941 752 A (KLEINER HANS-JERG ET AL)<br>2 March 1976 (1976-03-02)<br>cited in the application<br>claim 1<br>column 6, line 38 - line 41<br>---                                                                           | 1                     |
| A        | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199510<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A13, AN 1995-070434<br>XP002165106<br>& JP 06 345925 A (DAICEL CHEM IND LTD),<br>20 December 1994 (1994-12-20)<br>abstract<br>--- | 1                     |
| A        | EP 0 601 455 A (HOECHST AG)<br>15 June 1994 (1994-06-15)<br>claims 1,3<br>---                                                                                                                                                | 1                     |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

Inte  
nal Application No  
PCT/EP 01/00177

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  | Publication date                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| JP 3160031                             | A 10-07-1991     | NONE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| JP 5230238                             | A 07-09-1993     | NONE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| JP 04255727                            | A 10-09-1992     | NONE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| DE 19616185                            | A 31-10-1996     | IT MI950834 A<br>AU 713801 B<br>AU 5080696 A<br>BE 1010551 A<br>BR 9602043 A<br>CA 2174924 A<br>CN 1136574 A<br>DK 45296 A<br>ES 2126484 A<br>FR 2733502 A<br>GB 2300192 A,B<br>HK 1012655 A<br>JP 8302063 A<br>NL 1002950 C<br>NL 1002950 A<br>NZ 286440 A<br>PT 101867 A,B<br>US 5948836 A<br>ZA 9603304 A                                                                                                                                                                                                              |  | 28-10-1996<br>09-12-1999<br>07-11-1996<br>06-10-1998<br>06-10-1998<br>27-10-1996<br>27-11-1996<br>27-10-1996<br>16-03-1999<br>31-10-1996<br>30-10-1996<br>19-05-2000<br>19-11-1996<br>27-05-1998<br>29-10-1996<br>20-12-1996<br>28-02-1997<br>07-09-1999<br>25-10-1996                                                                                                                                                                                       |
| US 3941752                             | A 02-03-1976     | DE 2346787 A<br>AT 340570 B<br>AT 587676 A<br>AT 338529 B<br>AT 744474 A<br>BE 820010 A<br>CA 1037194 A<br>CH 571030 A<br>DD 114827 A<br>DD 120208 A<br>DK 465076 A,B,<br>DK 465176 A,B,<br>DK 487074 A,B,<br>ES 429952 A<br>FI 268574 A,B,<br>FI 800178 A,B,<br>FR 2243958 A<br>GB 1469349 A<br>HK 58278 A<br>IE 40029 B<br>IT 1021374 B<br>JP 933490 C<br>JP 50056488 A<br>JP 53013479 B<br>LU 70911 A<br>MY 43578 A<br>NL 7412116 A,B,<br>NO 743328 A,B,<br>SE 415023 B<br>SU 850010 A<br>US RE30783 E<br>ZA 7405811 A |  | 27-03-1975<br>27-12-1977<br>15-04-1977<br>25-08-1977<br>15-12-1976<br>17-03-1975<br>22-08-1978<br>31-12-1975<br>20-08-1975<br>05-06-1976<br>15-10-1976<br>15-10-1976<br>12-05-1975<br>01-01-1977<br>18-03-1975<br>22-01-1980<br>11-04-1975<br>06-04-1977<br>13-10-1978<br>28-02-1979<br>30-01-1978<br>14-11-1978<br>17-05-1975<br>10-05-1978<br>19-08-1976<br>31-12-1978<br>19-03-1975<br>14-04-1975<br>01-09-1980<br>23-07-1981<br>27-10-1981<br>24-09-1975 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 01/00177

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |            | Publication date |
|----------------------------------------|------------------|-------------------------|------------|------------------|
| JP 6345925                             | A 20-12-1994     | NONE                    |            |                  |
| EP 0601455                             | A 15-06-1994     | AT 142674 T             | 15-09-1996 |                  |
|                                        |                  | AU 666053 B             | 25-01-1996 |                  |
|                                        |                  | AU 5203793 A            | 16-06-1994 |                  |
|                                        |                  | BR 9304908 A            | 05-07-1994 |                  |
|                                        |                  | CA 2110440 A            | 03-06-1994 |                  |
|                                        |                  | DE 59303747 D           | 17-10-1996 |                  |
|                                        |                  | DK 601455 T             | 24-02-1997 |                  |
|                                        |                  | ES 2092739 T            | 01-12-1996 |                  |
|                                        |                  | HK 1006723 A            | 12-03-1999 |                  |
|                                        |                  | JP 6234894 A            | 23-08-1994 |                  |
|                                        |                  | MX 9307584 A            | 30-06-1994 |                  |
|                                        |                  | ZA 9308977 A            | 03-08-1994 |                  |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/00177

**A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08J5/18 C08K5/00 //C08L67:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08J C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**WPI Data, PAJ, EPO-Internal**

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENDE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                                             | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Y          | <p><b>DATABASE WPI</b><br/>           Section Ch, Week 199134<br/>           Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/>           Class A23, AN 1991-248062<br/>           XP002165104<br/>           &amp; JP 03 160031 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD),<br/>           , 10. Juli 1991 (1991-07-10)<br/>           Zusammenfassung</p> <p>—</p> | 1,5,10,<br>19,20   |
| Y          | <p><b>DATABASE WPI</b><br/>           Section Ch, Week 199340<br/>           Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/>           Class A23, AN 1993-317600<br/>           XP002165105<br/>           &amp; JP 05 230238 A (TOYOB0 KK),<br/>           7. September 1993 (1993-09-07)<br/>           Zusammenfassung</p> <p>—</p> <p>—/—</p>  | 1,5,10,<br>19,20   |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann aber aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

10. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/04/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/00177

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |                                                                                                                                                                                                                                    |                    |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie*                                           | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                 | Betr. Anspruch Nr. |
| A                                                    | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 017, no. 037 (C-1019),<br>25. Januar 1993 (1993-01-25)<br>& JP 04 255727 A (CHISSO CORP),<br>10. September 1992 (1992-09-10)<br>Zusammenfassung<br>—                                             | 1                  |
| A                                                    | DE 196 16 185 A (CIBA GEIGY AG)<br>31. Oktober 1996 (1996-10-31)<br>Ansprüche 1,14,22<br>Seite 14, Zeile 65 -Seite 17, Zeile 08<br>Beispiel 2<br>—                                                                                 | 1                  |
| A                                                    | US 3 941 752 A (KLEINER HANS-JERG ET AL)<br>2. März 1976 (1976-03-02)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Anspruch 1<br>Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 41<br>—                                                                              | 1                  |
| A                                                    | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199510<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A13, AN 1995-070434<br>XP002165106<br>& JP 06 345925 A (DAICEL CHEM IND LTD),<br>20. Dezember 1994 (1994-12-20)<br>Zusammenfassung<br>— | 1                  |
| A                                                    | EP 0 601 455 A (HOECHST AG)<br>15. Juni 1994 (1994-06-15)<br>Ansprüche 1,3<br>—                                                                                                                                                    | 1                  |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int'l. als Aktenzeichen  
PCT/EP 01/00177

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument |   | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Datum der Veröffentlichung |
|-------------------------------------------------|---|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| JP 3160031                                      | A | 10-07-1991                 | KEINE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                            |
| JP 5230238                                      | A | 07-09-1993                 | KEINE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                            |
| JP 04255727                                     | A | 10-09-1992                 | KEINE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                            |
| DE 19616185                                     | A | 31-10-1996                 | IT MI950834 A<br>AU 713801 B<br>AU 5080696 A<br>BE 1010551 A<br>BR 9602043 A<br>CA 2174924 A<br>CN 1136574 A<br>DK 45296 A<br>ES 2126484 A<br>FR 2733502 A<br>GB 2300192 A, B<br>HK 1012655 A<br>JP 8302063 A<br>NL 1002950 C<br>NL 1002950 A<br>NZ 286440 A<br>PT 101867 A, B<br>US 5948836 A<br>ZA 9603304 A                                                                                                                                                                                                                   | 28-10-1996<br>09-12-1999<br>07-11-1996<br>06-10-1998<br>06-10-1998<br>27-10-1996<br>27-11-1996<br>27-10-1996<br>16-03-1999<br>31-10-1996<br>30-10-1996<br>19-05-2000<br>19-11-1996<br>27-05-1998<br>29-10-1996<br>20-12-1996<br>28-02-1997<br>07-09-1999<br>25-10-1996                                                                                                                                                                                       |                            |
| US 3941752                                      | A | 02-03-1976                 | DE 2346787 A<br>AT 340570 B<br>AT 587676 A<br>AT 338529 B<br>AT 744474 A<br>BE 820010 A<br>CA 1037194 A<br>CH 571030 A<br>DD 114827 A<br>DD 120208 A<br>DK 465076 A, B,<br>DK 465176 A, B,<br>DK 487074 A, B,<br>ES 429952 A<br>FI 268574 A, B,<br>FI 800178 A, B,<br>FR 2243958 A<br>GB 1469349 A<br>HK 58278 A<br>IE 40029 B<br>IT 1021374 B<br>JP 933490 C<br>JP 50056488 A<br>JP 53013479 B<br>LU 70911 A<br>MY 43578 A<br>NL 7412116 A, B,<br>NO 743328 A, B,<br>SE 415023 B<br>SU 850010 A<br>US RE30783 E<br>ZA 7405811 A | 27-03-1975<br>27-12-1977<br>15-04-1977<br>25-08-1977<br>15-12-1976<br>17-03-1975<br>22-08-1978<br>31-12-1975<br>20-08-1975<br>05-06-1976<br>15-10-1976<br>15-10-1976<br>12-05-1975<br>01-01-1977<br>18-03-1975<br>22-01-1980<br>11-04-1975<br>06-04-1977<br>13-10-1978<br>28-02-1979<br>30-01-1978<br>14-11-1978<br>17-05-1975<br>10-05-1978<br>19-08-1976<br>31-12-1978<br>19-03-1975<br>14-04-1975<br>01-09-1980<br>23-07-1981<br>27-10-1981<br>24-09-1975 |                            |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur sieben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/00177

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument |   | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie |            | Datum der Veröffentlichung |
|-------------------------------------------------|---|----------------------------|--------------------------------|------------|----------------------------|
| JP 6345925                                      | A | 20-12-1994                 | KEINE                          |            |                            |
| EP 0601455                                      | A | 15-06-1994                 | AT                             | 142674 T   | 15-09-1996                 |
|                                                 |   |                            | AU                             | 666053 B   | 25-01-1996                 |
|                                                 |   |                            | AU                             | 5203793 A  | 16-06-1994                 |
|                                                 |   |                            | BR                             | 9304908 A  | 05-07-1994                 |
|                                                 |   |                            | CA                             | 2110440 A  | 03-06-1994                 |
|                                                 |   |                            | DE                             | 59303747 D | 17-10-1996                 |
|                                                 |   |                            | DK                             | 601455 T   | 24-02-1997                 |
|                                                 |   |                            | ES                             | 2092739 T  | 01-12-1996                 |
|                                                 |   |                            | HK                             | 1006723 A  | 12-03-1999                 |
|                                                 |   |                            | JP                             | 6234894 A  | 23-08-1994                 |
|                                                 |   |                            | MX                             | 9307584 A  | 30-06-1994                 |
|                                                 |   |                            | ZA                             | 9308977 A  | 03-08-1994                 |